



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 882 731 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(51) Int. Cl.⁶: C07F 17/00, C08F 4/60

(21) Anmeldenummer: 98116079.9

(22) Anmeldetag: 26.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 15.08.1992 DE 4227049

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
93112580.1 / 0 584 609

(71) Anmelder: TARGOR GmbH
55116 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• Winter, Andreas, Dr.
61479 Glashütten (DE)
• Antberg, Martin, Dr.
65719 Hofheim (DE)
• Bachmann, Bernd, Dr.
65817 Eppstein (DE)

• Dolle, Volker, Dr.
64615 Bensheim (DE)
• Küber, Frank, Dr.
61440 Oberursel (DE)
• Rohrmann, Jürgen, Dr.
65779 Kelkheim (DE)
• Spaleck, Walter, Dr.
65835 Liederbach (DE)

(74) Vertreter:
Siebzehnrübl, Florian et al
BASF Aktiengesellschaft
Patentabteilung ZDX/F - C 6
D-67056 Ludwigshafen (DE)

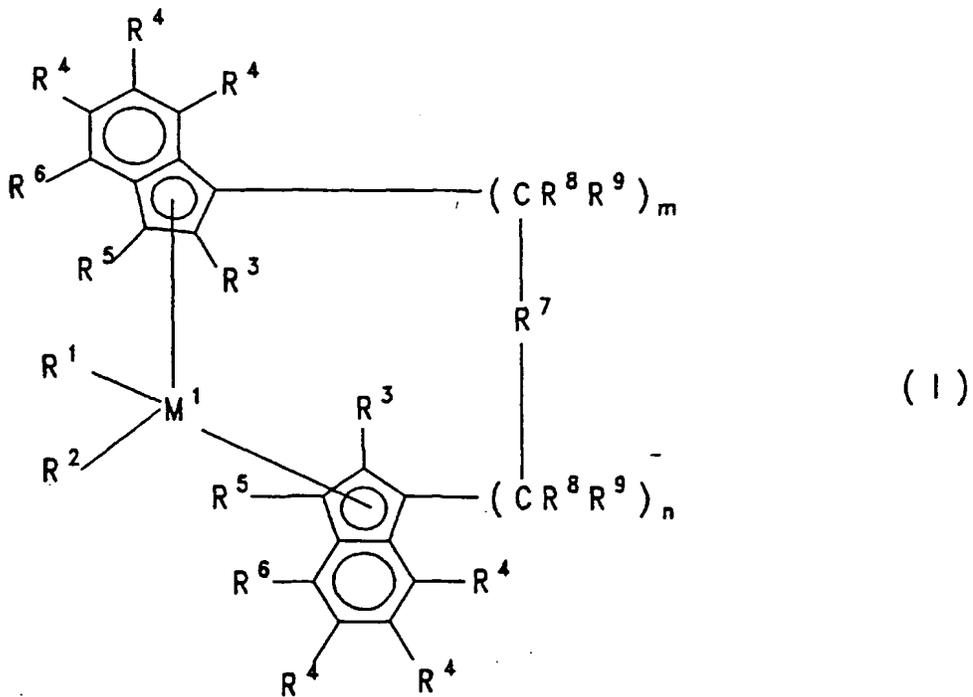
Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 26 - 08 - 1998 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

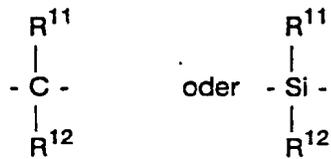
(54) **Verbrückte Metallocenverbindungen und ihre Verwendung als
Olefinpolymerisationskatalysatoren**

(57) Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a-CH=CH-R^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen in der meso-Form oder einer meso:rac-Mischung, mit meso:rac > 1:99, als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist

EP 0 882 731 A2



worin M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R^3 und R^6 gleich oder verschieden sind und Methyl, Isopropyl, Phenyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R^4 und R^5 Wasserstoff und die für R^3 und R^6 genannte Bedeutung haben, R^4 mit R^6 einen aliphatischen oder aromatischen Ring bilden kann, oder benachbarte Reste R^4 bilden einen solchen Ring, und R^7 einen Rest



und m plus n null oder 1 bedeuten.

Beschreibung

Zur Herstellung von hochisotaktischen Polyolefinen mit stereospezifischen racemischen Metallocen/Cokatalysator-Sytemen wird eine möglichst hohe Isotaktizität angestrebt. Dies bedeutet, daß sehr stereoselektive racemische Metalloccentypen eingesetzt werden, die Polymerketten mit sehr wenig Baufehlern aufbauen können. Dies hat zur Folge, daß im gewünschten Sinne Produkte mit hoher Kristallinität, hohem Schmelzpunkt und somit auch hoher Härte und excellentem Biege-E-Modul erhalten werden.

Von Nachteil ist jedoch, daß solche Polymere schwierig zu verarbeiten sind und insbesondere bei der Extrusion, dem Spritzguß und beim Tiefziehen Probleme auftreten. Die Zumischung von Fließverbesserern und anderen Modifizierungskomponenten könnte hier Abhilfe schaffen, führt jedoch dazu, daß die guten Produkteigenschaften wie beispielsweise die hohe Härte dadurch drastisch reduziert werden. Darüberhinaus treten noch Klebrigkeit und Fogging auf. Es bestand somit die Aufgabe, die Verarbeitbarkeit solcher hochisotaktischer Polyolefine zu verbessern, ohne die guten Eigenschaften der daraus hergestellten Formkörper in solcher Weise zu verschlechtern.

Überraschend haben wir gefunden, daß bei Verwendung von rac/meso-Mischungen bestimmter Metallocene die Verarbeitungsprobleme eliminiert werden können, ohne daß dabei die oben angeführten guten Produkteigenschaften verlorengehen.

Darüberhinaus ist es durch Einsatz dieser speziellen Metallocene in ihrer reinen meso-Form möglich, hochmolekulare ataktische Polyolefine zu erzeugen, die als Zuschlagstoffe in andere Polyolefine homogen eingemischt werden können.

Mit den bisher zugänglichen, niedermolekularen ataktischen Polyolefinen war dies aufgrund der großen Viskositätsunterschiede zwischen Polyolefin-Matrix und dem ataktischen Anteil nicht möglich.

Solche Zumischungen verbessern Polyolefinformkörper bezüglich ihres Oberflächenglanzes, ihrer Schlagzähigkeit und ihrer Transparenz. Darüberhinaus wird ebenfalls die Verarbeitbarkeit solcher Polyolefine durch die Zumischung des hochmolekularen ataktischen Polyolefins verbessert. Ebenfalls tritt keine Klebrigkeit und kein Fogging auf.

Die homogene Einmischbarkeit des ataktischen Anteils ist deshalb so wichtig, weil nur mit einem homogenen Material ein gebrauchstüchtiges Formte mit guter Oberfläche und langer Standzeit hergestellt werden kann und nur bei homogener Verteilung die Qualitäten des ataktischen Anteils voll zur Geltung kommen.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Herstellung von Polyolefinen, die

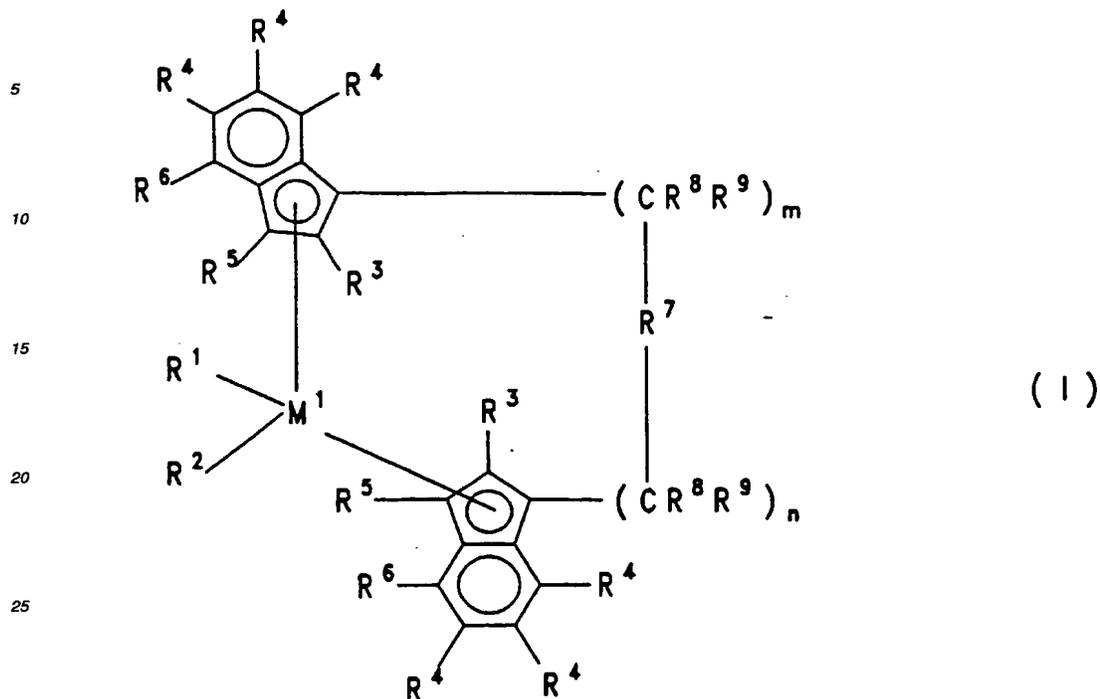
- 1) ataktisch sind, das heißt, einen isotaktischen Index von ≤ 60 % aufweisen und hochmolekular sind, das heißt, eine Viskositätszahl $> 80 \text{ cm}^3/\text{g}$ und eine Molmasse $M_w > 100\,000 \text{ g/mol}$ bei einer Polydispersität $M_w/M_n \leq 4,0$ aufweisen, oder
- 2) aus mindestens zwei Arten von Polyolefinketten bestehen, nämlich

a) maximal 99 Gew.-%, bevorzugt maximal 98 Gew.-%, der Polymerketten des gesamten Polyolefins bestehen aus hochisotaktisch verknüpften α -Olefin-Einheiten, mit einem Isotaxieindex > 90 %, und einer Polydispersität von $\leq 4,0$, und

b) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, der Polymerketten des gesamten Polyolefins bestehen aus ataktischen Polyolefinen des Typs, der unter 1) beschrieben wurde.

Polyolefine die der Beschreibung unter 2) genügen, können entweder direkt in der Polymerisation hergestellt werden, oder werden durch Schmelzmischen in einem Extruder oder Kneiter hergestellt.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a\text{-CH}=\text{CH-R}^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist, die zur Herstellung von Polyolefinen des Typs 1 in reiner meso-Form und zur Herstellung der Typ 2-Polyolefine in einem meso:rac-Verhältnis von größer 1:99, bevorzugt größer 2:98 verwendet wird,



30 worin

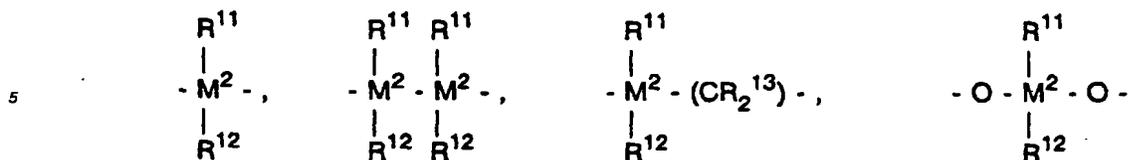
35 M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
 die Reste R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,
 40 R^3 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^3 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

45 oder zwei oder mehr der Reste R^3 bis R^6 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

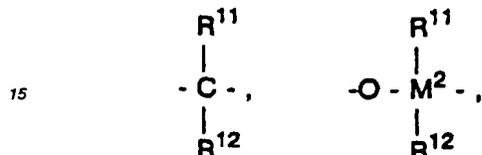
R^7

50

55



10



20

=BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, -SO₂, =NR¹¹, =CO,
 =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,
 wobei

25

R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

30

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

35

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

Die Substituenten R³, R⁴, R⁵ und R⁶ können trotz gleicher Indizierung verschieden sein.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Cokatalysator und einem Metallocen der Formel I.

40

In Formel I ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

45

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

50

Die Reste R⁴ und R⁵ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₉-Arylgruppe, die halogeniert sein kann, einen -NR₂¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest, worin R¹⁰ ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₆-C₉-Aryl.

55

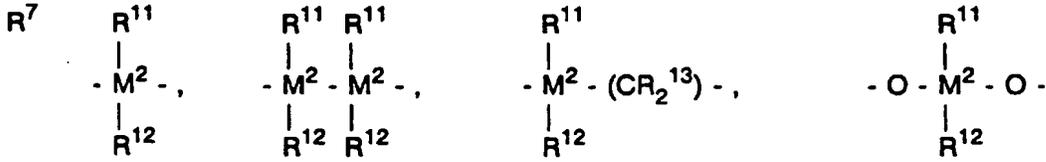
R³ und R⁶ sind gleich oder verschieden und haben die für R⁴ beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R³ und R⁶ nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R³ und R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl oder C₆-C₉-Aryl, die beide halogeniert sein können, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Trifluormethyl, Phenyl, Toly oder Mesityl, insbesondere Methyl, Isopropyl oder Phenyl.

Zwei oder mehr der Reste R³ bis R⁶ können auch mit den sie verbindenden Atomen ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden. Bevorzugt bilden dabei benachbarte Reste, insbesondere R⁴ und R⁶ zusammen einen

Ring.

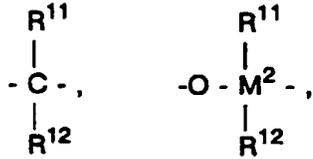
R⁷

5



10

15



20

25 =BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO,
 =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R⁷ ist vorzugsweise =CR¹¹R¹², =SiR¹¹R¹², -GeR¹¹R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹.

35

R⁸ und R⁹ sind gleich oder verschieden und haben die für R¹¹ genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene die Verbindungen der Formeln A und B

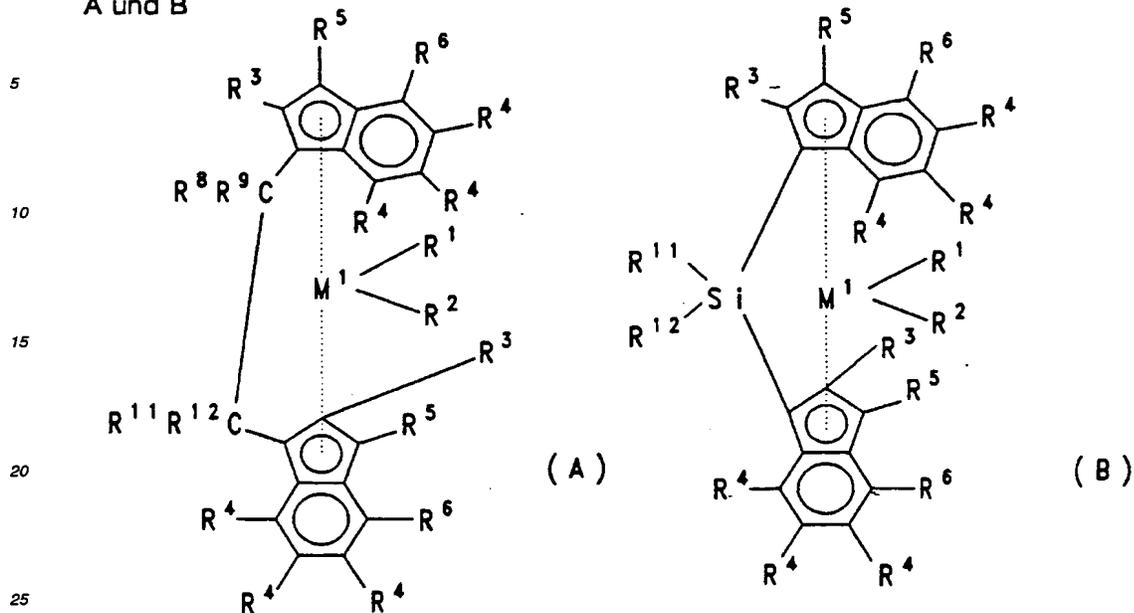
40

45

50

55

A und B

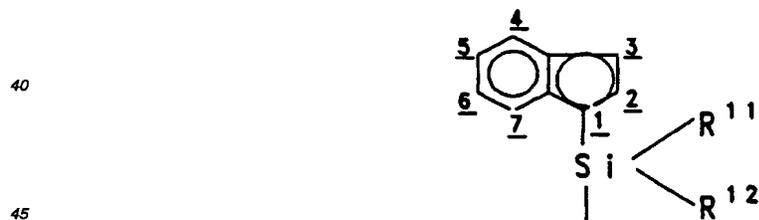


mit

30 $M^1 = \text{Zr, Hf}$; $R^1, R^2 = \text{Methyl, Chlor}$, R^3 und $R^6 = \text{Methyl, Isopropyl, Phenyl, Ethyl, Trifluormethyl}$; R^4 und $R^5 = \text{Wasserstoff}$ und den für R^3 und R^6 genannten Bedeutungen, oder R^4 kann mit R^6 einen aliphatischen oder aromatischen Ring bilden, gleiches gilt auch für benachbarte Reste R^4 ; und R^8, R^9, R^{11} und R^{12} mit den obengenannten Bedeutungen, insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen I.

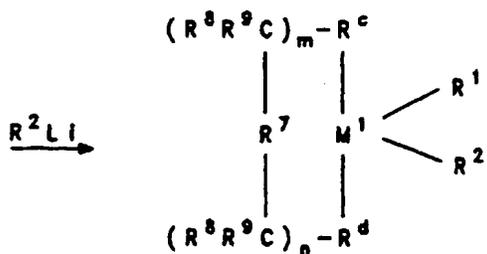
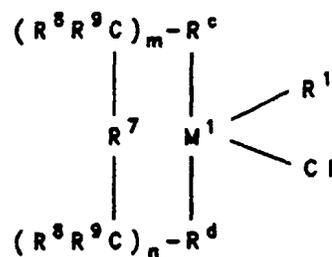
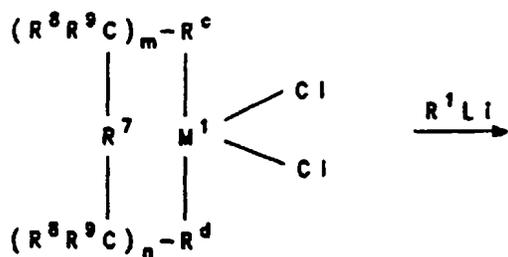
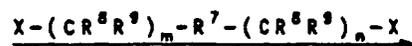
Das bedeutet, daß die Indenylreste der Verbindungen I insbesondere in 2,4-Stellung, in 2,4,6-Stellung, in 2,4,5-Stellung und in 2,4,5,6-Stellung substituiert sind, die Reste in 3- und 7-Stellung sind bevorzugt Wasserstoff.

35 Nomenklatur:



50 Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem literaturbekanntem Reaktionsschema hergestellt werden:

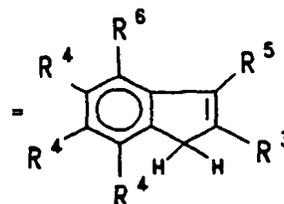
55



X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

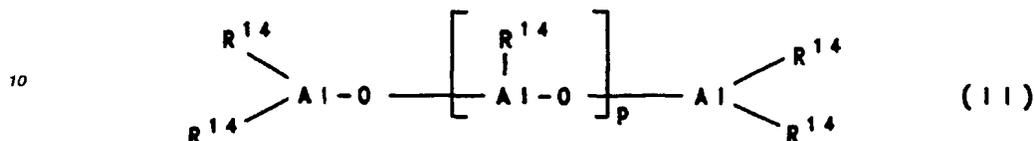
$H_2R^c,$

H_2R^d



Die Verbindungen fallen ex Synthese als rac:meso-Mischungen an. Durch fraktionierte Kristallisation, beispielsweise in einen Kohlenwasserstoff, kann die meso bzw. rac-Form angereichert werden. Dieses Vorgehen ist bekannt und Stand der Technik.

5 Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bevorzugt ein Aluminoxan der Formel (II)



15 für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



25 für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R¹⁴ gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R¹⁴ gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

30 Sind die Reste R¹⁴ unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R¹⁴) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R¹⁴ werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR₃ + AlR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

40 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

45 Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10⁻⁴ - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. 50 Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

Das Metallocen kann auch vopolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vopolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

55 Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Erfindungsgemäß können an Stelle oder neben eines Aluminoxans Verbindungen der Formeln R_xNH_{4-x}BR'₄, R_xPH_{4-x}BR'₄, R₃CBR'₄ oder BR'₃ als geeignete Cokatalysatoren verwendet werden. In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, die Reste R sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C₁-C₁₀-Alkyl,

EP 0 882 731 A2

C_6 - C_{18} -Aryl oder 2 Reste R bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R' sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann.

Insbesondere steht R für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R' für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (vgl. EP-A 277 003, EP-A 277 004 und EP-A 426 638).

Bei Verwendung der obengenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und einer der genannten Verbindungen. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels hergestellt.

Prinzipiell ist als Cokatalysator erfindungsgemäß jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüberhinaus soll der Cokatalysator bzw. das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (vgl. EP-A 427 697).

Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalystorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise $AlMe_3$ oder $AlEt_3$ vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis $200^\circ C$, vorzugsweise 30 bis $80^\circ C$, besonders bevorzugt 50 bis $80^\circ C$, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $R^a-CH=CH-R^b$. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, t-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler und/oder zur Aktivitätserhöhung wird, falls erforderlich; Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt $0,5$ bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminiumoxid wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zum Metallocen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen meso-Metallocene im technisch besonders interessanten Temperaturbereich zwischen 50 und $80^\circ C$ ataktische Polymere mit hoher Molmasse erzeugen. rac/meso-Mischungen der erfindungsgemäßen Metallocene erzeugen besonders gut verarbeitbare homogene Polymere. Daraus hergestellte Formkörper zeichnen sich durch gute Oberflächen und hohe Transparenz aus. Daneben sind hohe Oberflächenhärte und gute Biege-E-Module Charakteristika solcher Formteile.

Der hochmolekulare ataktische Anteil weist keine Klebrigkeit auf und die Formkörper zeichnen sich ferner durch sehr gutes Fogging-Verhalten aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm^3/g

$M_w =$ Molmassengewichtsmittel in g/mol } ermittelt durch
 $M_w/M_n =$ Polydispersität } Gelpermeations-
 chromatographie

Schmp. = Schmelzpunkt ermittelt mit DSC (20°C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit)

II = Isotaktischer Index (II = mm+ 1/2 mr) ermittelt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie

$n_{iso} =$ Isotaktische Blocklänge ($n_{iso} = 1 + \frac{2 \cdot mm}{mr}$)

$n_{syn} =$ Syndiotaktische Blocklänge ($n_{syn} = 1 + \frac{2 \cdot rr}{mr}$)

MFI/(230/5) Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in dg/min.

Beispiele 1 bis 16

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomeresierungsgrad $p = 18$) zugegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten geführt. Parallel dazu wurden 7,5 mg des in Tabelle 1 aufgeführten meso-Metallocens in 13,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (30 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und auf 70°C bzw. 50°C (Tabelle 1) aufgeheizt (10°C/min). Die Polymerisationsdauer war 1 h. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Zugabe von 20 Ndm³ CO₂-Gas. Die Metallocenaktivitäten und die Viskositätszahlen der dabei erhaltenen ataktischen Polymere sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die ¹³C-NMR-Analysen ergaben in allen Fällen isotaktische Blocklängen $n_{iso} < 4$, typisch war $n_{iso} = 2$, die syndiotaktische Blocklänge lag typisch ebenfalls im Bereich von 2. Die Triadenverteilungen mm : mr : rr waren typisch etwa 25 : 50 : 25 und der Isotaxieindex (mm + 1/2 mr) lag unter 60 %. Es handelte sich also zweifelsfrei um typische ataktische Polypropylene.

Dies belegt auch die Löslichkeit in siedendem Heptan beziehungsweise in Diethylether.

Im DSC-Spektrum war kein definierter Schmelzpunkt erkennbar. Tg-Übergänge waren im Bereich 0°C bis -20°C zu beobachten.

Tabelle 1

meso-Metallocen	Polymerisations temperatur [°C]	Aktivität [kg PP/g Metallocen x h]	VZ [cm ³ /g]	Bsp.
Me ₂ Si(2,4-dimethyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	50	35,7	125	1
Me ₂ Si(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	70	60,4	93	2
Me ₂ Si(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	70	70,3	101	3
Ph(Me)Si(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	50	20,6	120	4
Me ₂ Si(2-methyl-4,5-benzoindenyl) ₂ ZrCl ₂	70	200,0	120	5
Me ₂ Si(2-methyl-4,5-benzoindenyl) ₂ ZrCl ₂	50	60,4	150	6
Me ₂ Si(2,4,6-trimethyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	50	30,1	163	7

EP 0 882 731 A2

Tabelle 1 (fortgesetzt)

meso-Metalloccen	Polymarisations tempera- ratur [°C]	Aktivität [kg PP/g Metal- loccen x h]	VZ [cm ³ /g]	Bsp.
Me ₂ Si(2-methyl-4,6-diisopropyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	50	24,5	89	8
Me ₂ Si(2-methyl-α-acenaphthinde- nyl) ₂ ZrCl ₂	50	49,3	224	9
Me ₂ Si(2-methyl-α-acenaphthinde- nyl) ₂ ZrCl ₂	70	189,4	140	10
Me ₂ Si(2-methyl-4-phenyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	70	64,5	131	11
Me ₂ Si(2-methyl-4-phenyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	50	32,5	169	12
Ethylen(2,4,6-trimethyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	70	145,5	124	13
Ethylen(2-methyl-4,5-benzoinde- nyl) ₂ ZrCl ₂	50	94,9	109	14
Methylethylen(2-methyl-α-acenaph- thindenyl) ₂ ZrCl ₂	50	64,3	204	15
Ph(Me)Si(2-methyl-α-acenaphthinde- nyl) ₂ ZrCl ₂	50	69,8	198	16

Beispiele 17 bis 23

Die Beispiele 1, 4, 7, 9, 12, 15 und 16 wurden wiederholt, statt des reinen meso-Metalloccens wurde jedoch eine rac:meso = 1:1-Mischung eingesetzt.

Die erhaltenen Polymere wurden mit siedendem Ether extrahiert oder in einem Kohlenwasserstoff mit dem Siedebereich 140/170°C aufgelöst und fraktioniert kristallisiert. Dabei wurde der hochmolekulare ataktische Anteil abgetrennt und war so unabhängig vom isotaktischen Rückstand analysierbar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Produkte sind nicht klebrig, daraus hergestellte Formkörper zeigen kein Fogging und weisen eine exzellente Oberfläche und Transparenz auf.

Tabelle 2

Bsp.	rac:meso = 1:1-Metal- loccenmischung	Aktivität [kg PP/g Metalloccen x h]	Etherlöslicher ataktischer Anteil		Etherunlöslicher isotakti- scher Anteil	
			Gew.-%	VZ [cm ³ /g]	Gew.-%	VZ [cm ³ /g]
17	Me ₂ Si(2,4-dimethyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	69,5	25,4	117	74,6	216
18	Ph(Me)Si(2-methyl-4-isopropyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	102,3	12,0	124	88,0	280
19	Me ₂ Si(2,4,6-trimethyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂	114,0	18,5	152	71,5	245
20	Me ₂ Si(2-methyl-α-acenaphthinde- nyl) ₂ ZrCl ₂	61,4	44,9	209	53,1	438
21	Me ₂ Si(2-methyl-4-phenyl-1-inde- nyl) ₂ ZrCl ₂ (5 mg)	334,5	5,5	177	94,5	887

EP 0 882 731 A2

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Bsp.	rac:meso = 1:1-Metalocenmischung	Aktivität [kg PP/g Metalocen x h]	Etherlöslicher ataktischer Anteil		Etherunlöslicher isotaktischer Anteil	
			Gew.-%	VZ [cm ³ /g]	Gew.-%	VZ [cm ³ /g]
22	Methylethylen(2-methyl- α -acenaphthindenyl) ₂ ZrCl ₂	85,2	36,9	199	63,1	365
23	Ph(Me)Si(2-methyl- α -acenaphthindenyl) ₂ ZrCl ₂	79,1	31,2	205	68,8	465

Beispiele 24 bis 28

Beispiel 5 wurde wiederholt, es wurden jedoch statt der reinen meso-Form des Metallocens rac:meso-Verhältnisse von 98:2, 95:5, 90:10, 85:15 und 75:25 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es wird ein nicht-klebriges Pulver erhalten, daraus hergestellte Formkörper weisen eine gute Oberfläche auf, sind nicht klebrig und zeigen kein Fogging. Die Härte der Formkörper ist gut, ebenfalls die Transparenz.

Tabelle 4

Bsp.	rac:meso	Aktivität [kg PP/g Metalocen x h]	Etherlöslicher ataktischer Anteil		Etherunlöslicher isotaktischer Anteil	
			Gew.-%	VZ [cm ³ /g]	Gew.-%	VZ [cm ³ /g]
24	98 : 2	436	0,95	134	99,05	285
25	95 : 5	410	2,7	119	97,3	276
26	90 : 10	415	4,3	122	95,7	296
27	85 : 15	370	7,3	125	92,7	300
28	75 : 25	347	15,2	130	84,8	280

Beispiel 29

Beispiel 24 wurde mit 12 Ndm³ Wasserstoff im Polymerisationssystem wiederholt. Die Polymerisationsdauer war 30 Minuten. Die Metalocenaktivität war 586 kg PP/g Metalocen x h. Der etherlösliche Anteil betrug 1,1 Gew.-% bei einer VZ von 107 cm³/g, der etherunlösliche Anteil war 98,9 Gew.-% mit einer VZ von 151 cm³/g.

Beispiel 30

Beispiel 25 wurde wiederholt, während der Polymerisation wurden jedoch 70 g Ethylen kontinuierlich zudosiert. Die Polymerisationsdauer war 45 Minuten. Die Metalocenaktivität betrug 468 kg PP/g Metalocen x h, der Ethylengehalt des Copolymers betrug 3,3 Gew.-%, der Einbau des Ethylens erfolgte laut ¹³C-NMR-Spektroskopie weitgehend isoliert (statistisches Copolymer).

Beispiel 31

Ein trockener 150 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 80 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120°C gefüllt. Dann wurde der Gasraum mit Propylen stickstofffrei gespült und 50 l flüssiges Propylen sowie 64 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (100 mmol Al, p = 18) zugegeben. Der Reaktorinhalt wurde auf 60°C aufgeheizt und durch Zudosierung von Wasserstoff wurde der Wasserstoffgehalt im Reaktorgasraum auf 0,1 % eingestellt und später während der Polymerisation dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit konstant gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie). 10,7 mg rac:meso (95:5) des Metallocens Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-zirkondichlorid wurden in 32 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (50 mmol) gelöst und in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation

EP 0 882 731 A2

erfolgte in einer ersten Stufe bei 60°C 8 h lang.

In einer zweiten Stufe wurden dann bei 47°C 2,8 kg Ethylen schnell zugegeben und nach weiteren 5 h Polymerisation bei dieser Temperatur wurde die Polymerisation durch Ablassen des Reaktorinhalts in einem 280 l-Reaktor, der mit 100 l Aceton gefüllt war, beendet. Das Polymerpulver wurde abgetrennt und 48 h bei 80°C/200 mbar getrocknet. Es wurden 21,4 kg Blockcopolymerpulver erhalten. $VZ = 359 \text{ cm}^3/\text{g}$; $M_w = 402\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 4,0$; $MFI (230/5) = 9,3 \text{ dg/min}$. Das Blockcopolymer enthielt 12,2 Gew.-% Ethylen. Die Fraktionierung ergab einen Gehalt von 31,5 Gew.-% Ethylen/Propylen-Kautschuk und 3,7 Gew.-% ataktisches Polypropylen mit einer VZ von $117 \text{ cm}^3/\text{g}$ im Gesamtpolymer.

Beispiel 32

Es wurde verfahren wie in den Beispielen 1-16, das Metallocen war jedoch die Verbindung meso- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-methyl-4-(1-naphthyl)-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Polymerisationstemperatur[°C]	Aktivität [kgPP/g Metallocen xh]	VZ [cm^3/g]	M_w/M_n	M_w [g/mol]
70	58.3	205	2.0	249 500
50	31.7	335	2.1	425 500

Beispiel 33

Es wurde verfahren wie in Beispiel 32, das Metallocen war jedoch $\text{Ph}(\text{Me})\text{Si}(2\text{-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ und wurde als 1:1 meso:rac-Mischung eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Polymerisationstemperatur[°C]	Aktivität [kgPP/g Metallocen xh]	VZ [cm^3/g]	M_w/M_n	M_w [g/mol]
70	112.5	559	3.5	738 000
50	51.0	1084	3.6	$1.35 \cdot 10^6$

Die Fraktionierung der Polymerproben mittels Etherextraktion ergaben Gehalte an ataktischen Polypropylen von 3,6 Gew.-% (50°C Polymerisationstemperatur) beziehungsweise 7,0 Gew.-% (70°C Polymerisationstemperatur). Die VZ -Werte betragen 158 beziehungsweise $106 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Der isolierte ataktische Anteil war von gummielastischer Konsistenz und völlig transparent. Das aus der Polymerisation anfallende Polymerpulver ist nicht klebrig, daraus hergestellte Formkörper weisen eine gute Oberfläche auf, sind sehr transparent und zeigen kein Fogging.

Beispiel 34

Es wurde verfahren wie in Beispiel 32, als Metallocen wurde jedoch rac/meso- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-methyl-4-phenyl-1-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ in geträgter Form verwendet, das rac : meso-Verhältnis war 1 : 1. Das geträgerte Metallocen wurde in folgender Weise hergestellt:

a) Herstellung des geträgerten Cokatalysators

Herstellung des geträgerten Cokatalysators erfolgte wie in EP 92 107 331.8 beschrieben in der folgenden Weise in einem Edelstahl-Reaktor in explosionsgeschützter Ausführung mit einem Umpumpsystem der Druckstufe 60 bar, mit Inertgasversorgung, Temperierung durch Mantelkühlung und zweitem Kühlkreislauf über einem Wärmetauscher am Umpumpsystem. Das Umpumpsystem saugte den Reaktorinhalt über einen Anschluß im Reaktorboden mit einer Pumpe an druckte ihn in einen Mischer und durch eine Steigleitung über einen Wärmetauscher in den Reaktor zurück. Der Mischer war so geschaltet, daß sich in dem Zulauf ein verengter Rohrquerschnitt befand, wo eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entstand, und in dessen Turbulenzzone axial und entgegen der Strömungsrichtung eine dünne Zuleitung geführt war, durch welche - getaktet- jeweils eine definierte Menge

EP 0 882 731 A2

Wasser unter 40 bar Argon eingespeist werden konnte. Die Kontrolle der Reaktion erfolgte über einen Probennehmer am Umpumpkreislauf.

Im vorstehend beschriebenen Reaktor mit 16 dm³ Volumen wurden 5 dm³ Decan unter Inertbedingungen vorgelegt. 0,3 dm³ (= 3,1 mol) Trimethylaluminium wurden bei 25°C zugefügt. Danach wurden 250 g Kieselgel SD 3216-30 (Grace AG), welche vorher bei 120°C in einem Argonfließbett getrocknet wurden, durch einen Feststofftrichter in den Reaktor eindosiert und mit Hilfe des Rührers und des Umpumpsystems homogen verteilt. Eine Gesamtmenge von 45,9 g Wasser wurde in Portionen von 0,1 cm³ während 2 h jeweils alle 15 s in den Reaktor gegeben. Der Druck, herrührend von Argon und den entwickelten Gasen, wurde durch Druckregelventile konstant bei 10 bar gehalten. Nachdem alles Wasser eingebracht worden war, wurde das Umpumpsystem abgeschaltet und das Rühren noch 5 h bei 25°C fortgesetzt. Über eine Drucknutsche wurde das Lösungsmittel entfernt und der Kokatalysatorfeststoff mit Decan gewaschen. Dann wurde im Vakuum getrocknet. Der isolierte Feststoff enthält 19,5 Gew.-% Aluminium. 15 g dieses Feststoffes (108 mmol Al) wurden in einem rührbaren Gefäß in 100 cm³ Toluol suspendiert und auf -30°C abgekühlt. Gleichzeitig wurden 200 mg (0,317 mmol) rac/meso 1 : 1 Me₂Si(2-methyl-4-phenyl-indenyl)₂ZrCl₂ in 75 cm³ Toluol gelöst und innerhalb von 30 Minuten zur Suspension zugetropft. Es wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Suspension eine rote Farbe annahm. Anschließend wurde eine Stunde bei 70°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der Feststoff 3 mal mit je 100 cm³ Toluol und 1 mal mit 100 cm³ Hexan gewaschen. Der verbleibende, hexanfeuchte Filterrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Man erhält 14,1 g frei fließenden, hellroten, geträgerten Katalysator. Die Analyse ergab einen Gehalt von 11,9 mg Zirkonocen pro Gramm Katalysator.

b) Polymerisation

0,7 g des unter a) hergestellten Katalysators wurden in 50 cm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 - 120°C suspendiert.

Parallel dazu wurde ein trockener 24 dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen und mit 1,5 dm³ Wasserstoff befüllt. Dann wurden 3 cm³ Triisobutylaluminium (12 mmol) mit 30 ml Hexan verdünnt, in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt (10°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 70°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Zusatz von 20 ml Isopropanol. Das überschüssige Monomer wurde abgegast, das Polymer im Vakuum getrocknet.

Es resultierten 1,57 kg Polypropylen-Pulver.

Die Fraktionierung des Polymers mittels Etherextraktion ergab einen Etherlöslichen ataktischen Anteil von 8,9 Gew.-% (VZ = 149 cm³/g) und einen unlöslichen isotaktischen Anteil von 91,1 Gew.-% mit einer VZ von 489 cm³/g. Das so hergestellte Pulver ist nicht klebrig, daraus hergestellte Formkörper zeigen im Wärmealterungstest kein Fogging. Härte und Transparenz der Formkörper sind sehr gut.

Vergleichsbeispiele 1 bis 10

In zu den vorstehenden Beispielen vergleichbarer Weise wurden Polymerisationen mit 1:1 rac:meso-Mischungen von nicht erfindungsgemäßen Metallocenen bei 70°C und 30°C Polymerisationstemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Polymeren wurden ebenfalls einer Ethertrennung zur Charakterisierung der Polymerkomponenten unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt und zeigen, daß in keinem Fall ein erfindungsgemäßes Polymer mit hochmolekularem ataktischem Polymeranteil (etherlöslicher Anteil) hergestellt werden konnte. Die Produkte sind generell klebrig, die daraus hergestellten Formkörper sind weich, weisen eine fleckige Oberfläche auf und zeigen starkes Fogging.

Tabelle 6

Metallocen	Polymerdaten			
	70°C Polymerisationstemperatur		30°C Polymerisationstemperatur	
rac:meso = 1:1 Mischung	VZ etherlöslich [cm ³ /g]	VZ etherunlöslich [cm ³ /g]	VZ etherlöslich [cm ³ /g]	VZ etherunlöslich [cm ³ /g]
Me ₂ Si(indenyl) ₂ ZrCl ₂	45	42	46	75
Me ₂ Si(2-methyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	50	180	56	340

EP 0 882 731 A2

Tabelle 6 (fortgesetzt)

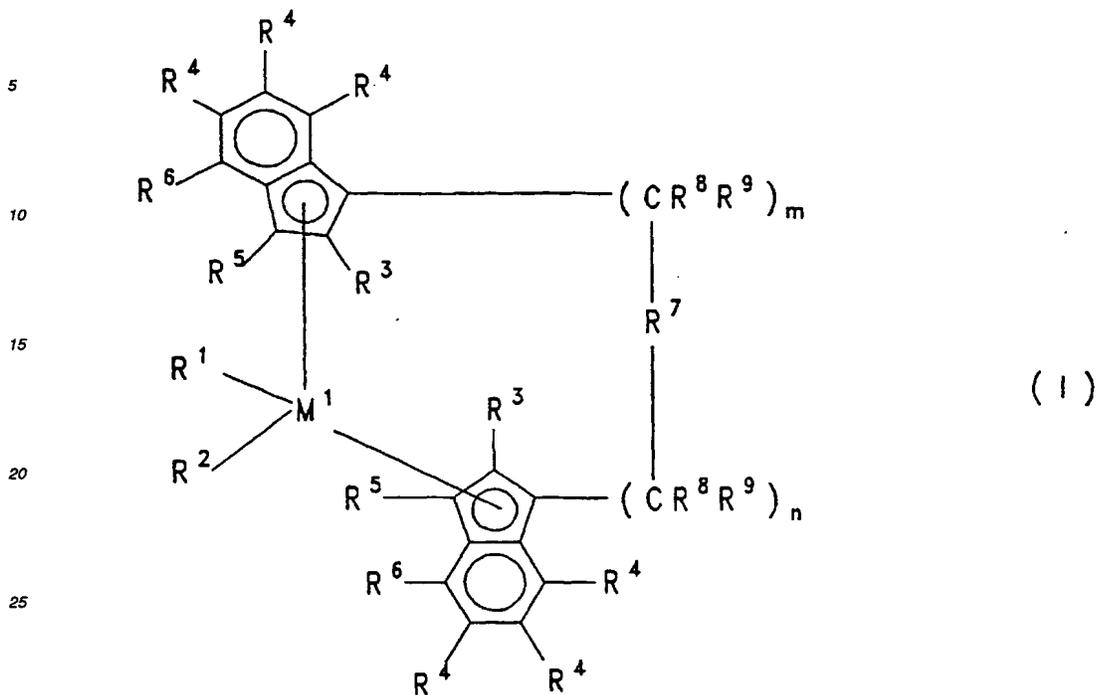
Metallozen	Polymerdaten			
	70°C Polymerisationstemperatur		30°C Polymerisationstemperatur	
	VZ etherlöslich [cm ³ /g]	VZ etherunlöslich [cm ³ /g]	VZ etherlöslich [cm ³ /g]	VZ etherunlöslich [cm ³ /g]
rac:meso = 1:1 Mischung				
Methylethylen(2-methyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	56	127	59	409
Ph(Me)Si(2-methyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	50	202	57	501
Me ₂ Si(2-ethyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	59	187	61	443
Me ₂ Si(2,4,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl) ₂ ZrCl ₂	45	50	47	236
Me ₂ Si(2,4,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl) ₂ HfCl ₂	59	175	69	356
Me ₂ Si(indenyl) ₂ HfCl ₂	61	237	63	398
Ethylen(2-methyl-1-indenyl) ₂ ZrCl ₂	47	85	50	135
Me ₂ Si(2-methyl-4-tert-butyl-1-cyclopentadienyl) ₂ ZrCl ₂	28	31	35	105

Vergleichsbeispiele 11 bis 21

Vergleichsbeispiele 1 bis 10 wurden mit den reinen meso-Formen der dort verwendeten Metallocene wiederholt. Es wurde ataktisches Polypropylen erhalten, jedoch in keinem Fall wurde eine Viskositätszahl $VZ > 70 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten. Mit diesen nicht erfindungsgemäßen Metallozenen ist somit kein hochmolekulares ataktisches Polypropylen herstellbar. Die Produkte sind flüssig oder zumindest weich und stark klebrig.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I in ihrer reinen meso-Form oder als meso:rac 1:99-Mischung



worin

35
40
45

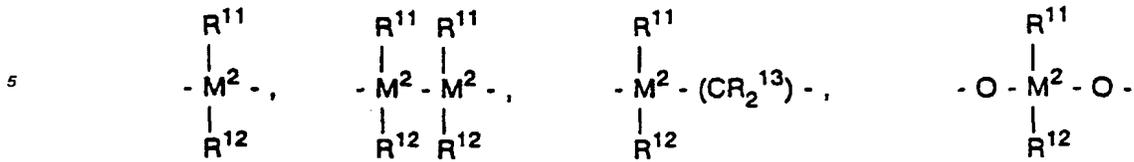
M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,
 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,
 die Reste R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,
 R^3 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^3 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

oder zwei oder mehr der Reste R^3 bis R^6 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

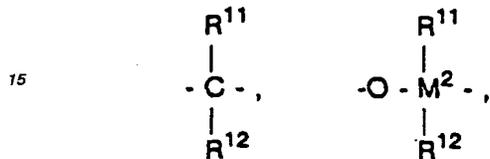
R^7

50

55



10



20

=BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO,
 =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,

25

30
 =BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO,
 =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist,
 wobei

35
 R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,
 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,
 40 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und
 m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist,

und wobei

45 meso-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-ethylindenyl))zirkondichlorid,
 meso-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-isopropylindenyl))zirkondichlorid,
 meso-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-tert-butylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/meso/rac(1:1:2)-Methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4-isopropylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac(5:1)-Dimethylsilylbis(1-(2-ethyl-4-methylindenyl))zirkondichlorid.
 50 meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(1-(2,4-dimethylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac(1:3)-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4,6-disopropylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac(1:2)-Methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac-1,2-Butandiylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac(1:2)-Dimethylsilylbis(1-(2,4,6-trimethylindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac(1:2)-1,2-Ethandiylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl))zirkondichlorid;
 55 meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)zirkondichlorid,
 meso/rac-Methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl))zirkondichlorid,
 meso/rac-Methylphenylsilylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)zirkondichlorid,
 rac-1,2-Butandiylbis(1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl))zirkondichlorid,

EP 0 882 731 A2

meso/rac(1:3)-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4,5-benzindeny))zirkondichlorid,
meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-phenylindeny))zirkondichlorid,
meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(1-(2-ethyl-4-phenylindeny))zirkondichlorid,
meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)indeny))zirkondichlorid,
meso/rac(1:1)-Dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)indeny))zirkondichlorid,
meso/rac(1:1)-Ethandiylbis(1-(2-methyl-4-phenylindeny))zirkondichlorid ausgeschlossen sind.

2. Verbindung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R^3 und R^6 gleich oder verschieden sind und Methyl, Isopropyl, Phenyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R^4 und R^5 Wasserstoff und die für R^3 und R^6 genannte Bedeutung haben oder R^4 mit R^6 einen aliphatischen oder aromatischen Ring bildet, oder benachbarte Reste R^4 einen solchen Ring bilden, und R^7 einen Rest



und m plus n null oder 1 bedeuten.

3. Verwendung eines Metallocens der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 2 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int. Cl.7: **C07F 17/00**, C08F 4/60,
C08F 10/00

(43) Veröffentlichungstag A2:
09.12.1998 Patentblatt 1998/50

(21) Anmeldenummer: 98116079.9

(22) Anmeldetag: 26.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 15.08.1992 DE 4227049

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
93112580.1 / 0 584 609

(71) Anmelder: TARGOR GmbH
55116 Mainz (DE)

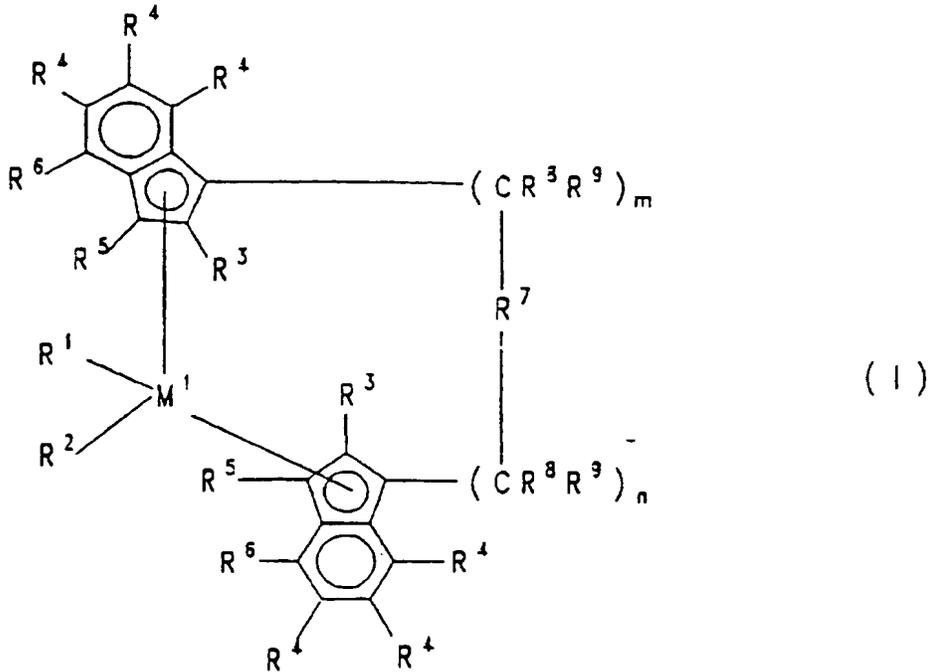
(72) Erfinder:
• Winter, Andreas, Dr.
61479 Glashütten (DE)
• Antberg, Martin, Dr.
65719 Hofheim (DE)

• Bachmann, Bernd, Dr.
65817 Eppstein (DE)
• Dolle, Volker, Dr.
64625 Bensheim (DE)
• Küber, Frank, Dr.
61440 Oberursel (DE)
• Rohrmann, Jürgen, Dr.
65779 Kelkheim (DE)
• Spaleck, Walter, Dr.
65835 Liederbach (DE)

(74) Vertreter:
Siebzehnrübl, Florian, Dr. et al
BASF Aktiengesellschaft
Patentabteilung ZDX/A - C 6
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **Verbrückte Metalloccenverbindungen und ihre Verwendung als
Olefinpolymerisationskatalysatoren**

(57) Verbindung der Formel I in ihrer reinen meso-Form oder als meso:rac > 1:99 Mischung



worin

M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, die Reste

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, die halogeniert sein kann, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,

R^3 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^3 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

oder zwei oder mehr der Reste R^3 bis R^6 zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, ausgenommen einige spezifische Verbindungen und seine Verwendung als Olefinpolymerisationskatalysator.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 6079

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P,X	EP 0 530 647 A (HOECHST AG) 10. März 1993 (1993-03-10) * Seite 12; Beispiel II.5 * * Seite 13; Beispiel III.5 * ----	1,2	C07F17/00 C08F4/60 C08F10/00
P,X	EP 0 545 304 A (HOECHST AG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) * Seite 11; Beispiel P * ----	1,2	
P,X	SPALECK W ET AL: "HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYPROPYLENE THROUGH SPECIFICALLY DESIGNED ZIRCONOCENE CATALYSTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, DE, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, Bd. 31, Nr. 10, 1. Oktober 1992 (1992-10-01), Seiten 1347-1350, XP000319626 ISSN: 0570-0833 * Beispiel 2D; Tabelle 1 * * Experimental procedure * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07F C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13. März 2000	Prüfer Fischer, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P44/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 6079

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0530647 A	10-03-1993	AT 162808 T	15-02-1998
		AU 650776 B	30-06-1994
		AU 2125492 A	04-03-1993
		CA 2076775 A	27-02-1993
		DE 59209163 D	05-03-1998
		EP 0773204 A	14-05-1997
		ES 2113392 T	01-05-1998
		JP 7188318 A	25-07-1995
		RU 2078771 C	10-05-1997
		US 5329033 A	12-07-1994
		US 5278264 A	11-01-1994
		ZA 9206402 A	28-04-1993
		EP 0545304 A	09-06-1993
AU 2972792 A	03-06-1993		
CA 2084016 A	31-05-1993		
JP 6206890 A	26-07-1994		
US 5840948 A	24-11-1998		
US 5852142 A	22-12-1998		
US 5929264 A	27-07-1999		
ZA 9209215 A	27-05-1993		

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP0882731 A2

Bridged metallocene compounds and their use as olefin polymerization catalysts

TARGOR GmbH

Inventor(s): Winter, Andreas, Dr.; Antberg, Martin, Dr.; Bachmann, Bernd, Dr.; Dolle, Volker, Dr.; Küber, Frank, Dr.; Rohrmann, Jürgen, Dr.; Spaleck, Walter, Dr.

Application No. EP98116079 A2 EP, Filed 19980826, A2 Published 19981209, A3 Published 20000531

Abstract:

New metallocene catalyst in pure meso form or meso-racemic mixture

A compound of formula (1) in either pure meso form or as a 1:99 meso:racemic mixture is claimed. In (1), M^1 = a Group IVb, Vb or VIb metal; R^1, R^2 = H, 1-10C alkyl, 1-10C alkoxy, 5-10C aryl, 6-10C aryloxy, 2-10C alkenyl, 7-40C arylalkyl or arylaryl, 8-40C aralkenyl or halogen; R^4, R^5 = H, halogen, 1-10C alkyl, optionally halogenated, 6-10C aryl, optionally halogenated, $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ or $-PR^{10}_2$; R^3, R^6 = halogen, 1-10C alkyl, optionally halogenated, 6-10C aryl, optionally halogenated, $-NR^{10}_2$, $-SR^{10}$, $-OSR^{10}_3$, $-SiR^{10}_3$ or $-PR^{10}_2$ where two or more of R^3 - R^6 may form a ring system; R^{10} = halogen, 1-10C alkyl or 6-10C aryl; R^7 = $-M^2(R^{11})(R^{12})$ -, $-M^2(R^{11})(R^{12})-M^2(R^{11})(R^{12})$ -, $-M^2(CR^{13}_2)$ -, $-O-M^2(R^{11})(R^{12})-O$ -, $-C(R^{11})(R^{12})$ -, $-O-M^2(R^{11})(R^{12})$ -, $=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge$ -, Sn , O , S , $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ or $P(OR)^4$; R^{11}, R^{12}, R^{13} = H, halogen, 1-10C alkyl, 1-10C fluoroalkyl, 6-10C aryl, 6-10C fluoroaryl, 1-10C alkoxy, 2-10C alkenyl, 7-40C arylalkyl, 8-40C arylalkenyl, 7-40C arylaryl where R^{11} and R^{12} or R^{11} and R^{13} together form a ring system. M^2 = silicon, germanium or tin; m, n = 0, 1 or 2 m+n = 0, 1 or 2; and where meso-Dimethylsilylbil (1-(2-methyl-4-ethylindenyl)) zirconiumdichloride, meso-Dimethylsilylbil (1-(2-methyl-4-isopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso-Dimethylsilylbil (1-(2-methyl-4-tert-butylindenyl)) zirconium dichloride, meso/meso/rac(1:1:2)-methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4-isopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(5:1)-dimethylsilylbis(1-(2-ethyl-4-methylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(1-(2,4-dimethylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:3)-dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4,6-disopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:2)-methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac-1,2-butandiylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:2)-dimethylsilylbis(1-(2-,4,6-trimethylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:2)-1,2-ethandiylbis(1-(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl) zirconium dichloride, meso/rac-methylphenylsilylbis(1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac-methylphenylsilylbis(2-methyl- α -acenaphthindenyl)) zirconium dichloride, rac-1,2-butandiylbis(1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:3)-dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-phenylindenyl)) zirconium dichloride meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)) zirconium dichloride, meso/rac(1:1)-dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-(2-naphthyl)indenyl)) zirconium dichloride, and meso/rac(1:1)-ethandiylbis(1-(2-methyl-4-phenylindenyl)) zirconium dichloride are excluded.

Int'l Class: C07F01700; C08F00460

Priority: DE 4227049 19920815

Designated States: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

Patents Cited:

EP0530647 (XP) [0]

EP0545304 (XP) [0]

Non-Patent Citations:

- SPALECK W ET AL: "HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYPROPYLENE THROUGH SPECIFICALLY DESIGNED ZIRCONOCENE CATALYSTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, DE, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, Bd. 31, Nr. 10, 1. Oktober 1992 (1992-10-01), Seiten 1347-1350, XP000319626 ISSN: 0570-0833

Patents Citing This One (2):

WO9942497A1 19990826 TARGOR GMBH

CATALYST SYSTEM, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE
FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

US6350830B1 20020226 Tagor GmbH

Catalyst system, method for the production thereof and its use for the polymerization of
olefins